

**BINDER COMPOSITION FOR PRODUCTION OF CASTING MOLD AND
PRODUCTION OF CASTING MOLD****Publication number:** JP8057577**Publication date:** 1996-03-05**Inventor:** KIUCHI KAZUHIKO; KATO MASAYUKI; SAWA MASUO;
NAKAI SHIGEO**Applicant:** KAO CORP**Classification:****- International:** **B22C1/10; B22C1/22; C08K5/15; C08K5/1535;
C08L45/00; B22C1/00; B22C1/16; C08K5/00;
C08L45/00;** (IPC1-7): B22C1/22; B22C1/10; C08K5/15;
C08L45/00**- european:****Application number:** JP19940218102 19940819**Priority number(s):** JP19940218102 19940819**Report a data error here****Abstract of JP8057577****PURPOSE:** To provide a binder compsn. for production of a casting mold having a high curing rate.**CONSTITUTION:** This binder compsn. is formed by polycondensation of furfuryl alcohol, urea and aldehydes as essential components. The difference [A-B] between the furfuryl alcohol weight % (A) charged in the binder compsn. and unreacted furfuryl alcohol weight % (B) 5.0 to 60.0. Effect accelerators, such as 2,5-bishydroxy methyl furan and 2,5-bismethoxy methyl furan, are incorporated at 0.5 to 63.0wt.% into the binder compsn. Further, the water content in the binder compsn. is preferably ≤ 6.0 wt.% and the nitrogen content in the binder compsn. is 0.5 to 4.0wt.%. Harmful gases are less generated if the hardener compsn. which is 0.01 to 0.7 in the weight ratio of the phosphorus atom and sulfur atom expressed by [sulfur atom content/(phosphorus atom content + sulfur atom content)] is used in combination with the binder compsn. described above and, therefore, such combination use is recommended.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-57577

(43) 公開日 平成8年(1996)3月5日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 2 C 1/22	A			
1/10	D			
C 0 8 K 5/15				
C 0 8 L 45/00	L K B			

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平6-218102

(22) 出願日 平成6年(1994)8月19日

(71) 出願人 000000918
花王株式会社
東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
(72) 発明者 木内 一彦
愛知県豊橋市草間町字寺東8-10
(72) 発明者 加藤 雅之
愛知県豊橋市富士見台6-2-1 花王富士
見寮206
(72) 発明者 澤 益男
愛知県豊橋市西高師町字白山26-3
(72) 発明者 仲井 茂夫
愛知県豊橋市富士見台2-18-10
(74) 代理人 弁理士 奥村 茂樹

(54) 【発明の名称】 鋳型製造用粘結剤組成物及び鋳型の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 硬化速度の速い鋳型製造用粘結剤組成物を提供する。

【構成】 この粘結剤組成物は、フルフリルアルコール、尿素及びアルデヒド類を主成分として重縮合したものである。粘結剤組成物中の仕込フルフリルアルコール重量% (A) と未反応フルフリルアルコール重量%

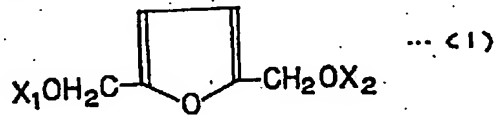
(B) の差 [A-B] は、5.0~60.0 である。また、粘結剤組成物中には、2,5-ビスヒドロキシメチルフランや2,5-ビスメトキシメチルフラン等の効果促進剤が、0.5~63.0 重量% 含有されている。更に、粘結剤組成物中の水分量は6.0 重量% 以下であるのが好ましく、窒素原子含量は0.5~4.0 重量% であるのが好ましい。この粘結剤組成物には、[硫黄原子含量/(磷原子含量+硫黄原子含量)] で示される磷原子と硫黄原子との重量割合が0.01~0.7 である硬化剤組成物を併用すると、有毒ガスの発生が少なく、好ましいものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フルフリルアルコールを主成分として重縮合して得られる鑄型製造用粘結剤組成物であって、該粘結剤組成物中の仕込フルフリルアルコール重量%

(A)と未反応フルフリルアルコール重量%(B)の差[A-B]が5.0~60.0であり、且つ該粘結剤組成物中には、下記一般式(1)で示される化合物の1種又は2種以上よりなる硬化促進剤が0.5~63.0重量%含有されていることを特徴とする鑄型製造用粘結剤組成物。

【化1】



(式中、X₁及びX₂は、H、CH₃又はC₂H₅のいずれかを表す。)

【請求項2】 鑄型製造用粘結剤組成物が、フルフリルアルコール、尿素及びアルデヒド類を主成分として重縮合して得られるものを用いる請求項1記載の鑄型製造用粘結剤組成物。

【請求項3】 水分量が6.0重量%以下である請求項1又は2記載の鑄型製造用粘結剤組成物。

【請求項4】 窒素原子含量が0.5~4.0重量%である請求項1及至3のいずれか一項に記載の鑄型製造用粘結剤組成物。

【請求項5】 [硫黄原子含量/(炭原子含量+硫黄原子含量)]で示される炭原子と硫黄原子との重量割合が0.01~0.7である鑄型製造用硬化剤組成物と、請求項1及至4のいずれか一項に記載の鑄型製造用粘結剤組成物との組み合わせからなることを特徴とする鑄型製造用粘結剤-硬化剤組成物。

【請求項6】 耐火性粒状材料と請求項1及至4のいずれか一項に記載の鑄型製造用粘結剤組成物とを含有することを特徴とする鑄型製造用砂組成物。

【請求項7】 耐火性粒状材料と請求項5記載の鑄型製造用粘結剤-硬化剤組成物とを含有することを特徴とする鑄型製造用砂組成物。

【請求項8】 請求項6又は7記載の鑄型製造用砂組成物を所定の型に充填して、該鑄型製造用砂組成物中に含有されている鑄型製造用粘結剤組成物を硬化させることを特徴とする鑄型の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、鑄型を製造する際、耐火性粒状材料に添加するために使用する粘結剤組成物、或いは粘結剤組成物と硬化剤組成物との組み合わせに関するものである。また、この粘結剤組成物、或いは粘結剤組成物と硬化剤組成物との組み合わせを使用して、鑄

型を製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来から、鑄型を製造するための鑄物砂の粘結剤としてフェノール樹脂、フラン樹脂、フルフリルアルコール等の酸硬化性樹脂が用いられており、これらに硬化剤を添加して硬化させ、鑄型を製造する方法が一般的に用いられている。鑄物砂用の有機自硬性樹脂としては古くから、良好な性質を有するフラン樹脂が用いられている(特公昭39-1543号公報等)。そして、このようなフラン樹脂に対して、その用途に応じグリオキサールやテトラオキサン等を添加して低臭性にしたもの、フェノール樹脂や尿素樹脂等で変性して価格低下を図ったものなど、種々改良が加えられて来た。

【0003】しかし、最近、機械設備や工程等の改良による作業能率向上が要求されるようになり、それに伴って鑄物砂用粘結剤も迅速硬化型の自硬性有機粘結剤が強く要望されるようになってきた。この要求を満たすべく、粘結剤の硬化を促進させるために砂温を高める方法、減圧で水を除去する方法、硬化剤を多量に用いる方法等がとられてきた。しかし、かかる目的のために、砂温を高めることは、余分なエネルギーを必要とし、経済的に不利である。また、減圧で水を除去することも、ある程度の硬化促進は図れるけれども、根本的な解決にはならない。更に、硬化剤を多量に用いれば、硬化速度が向上し硬化促進を図れるけれども、分解ガスによる作業環境の悪化や鑄型強度の低下等を招くということがあった。

【0004】このため、比較的多量に使用しても作業環境が悪化しにくい硬化剤組成物として、磷酸系化合物とスルホン酸系化合物とを特定の割合で配合したものが提案されている(特開平5-237587号公報)。即ち、低毒性である磷酸系化合物と硬化促進を図れるスルホン酸系化合物とを特定の割合で配合し、硬化促進を図ると共に作業環境の悪化の防止を図ろうというものである。このような硬化剤組成物は非常に有用なものであるが、言うまでもなく、あまりに多量に使用すると、作業環境が悪化するということがあった。

【0005】また、このような硬化剤組成物と共に、硬化促進剤として、ビスヒドロキシメチルフランやビスメトキシメチルフラン等を使用することも提案されている(特願平5-352174号)。この方法も、粘結剤組成物の硬化促進にとって極めて有益なものである。

【0006】

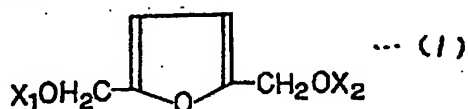
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した硬化促進剤を使用すると共に、更に粘結剤組成物の構成を工夫することによって、粘結剤組成物の硬化をより促進させようというものである。即ち、フルフリルアルコールを主成分として重縮合した粘結剤組成物中の、重縮合度を一定の範囲に調整することによって、作業環境の悪化を伴うことなく、粘結剤組成物の硬化促進をより向上

させようというものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、フルフリルアルコールを主成分として重縮合して得られる鑄型製造用粘結剤組成物であって、該粘結剤組成物中の仕込フルフリルアルコール重量% (A) と未反応フルフリルアルコール重量% (B) の差 [A-B] が5.0~60.0であり、且つ該粘結剤組成物中には、下記一般式(1)で示される化合物の1種又は2種以上よりなる硬化促進剤が0.5~63.0重量%含有されていることを特徴とする鑄型製造用粘結剤組成物に関するものである。

【化2】



(式中、X₁及びX₂は、H、CH₃又はC₂H₅のいずれかを表わす。)

【0008】本発明に係る鑄型製造用粘結剤組成物は、フルフリルアルコールを主成分として重縮合して得られるものである。一般的には、フルフリルアルコールと尿素とを主成分として、或いはフルフリルアルコールとアルデヒド類とを主成分として、好ましくはフルフリルアルコールと尿素とアルデヒド類とを主成分として、重縮合して得られるものである。アルデヒド類としては、ホルムアルデヒド、グリオキザール、フルフラール等の従来公知のアルデヒド化合物を使用することができる。特に、本発明においては、ホルムアルデヒドを使用するのが好ましい。フルフリルアルコール、及び/又は尿素、及び/又はアルデヒド類を重縮合させると、各成分の配合割合にもよるが、フルフリルアルコールの縮合物、フルフリルアルコールとアルキロール尿素との縮合物、尿素とアルデヒド類の縮合物、各縮合物が更に重縮合した重縮合物、各成分の未反応物、水等の混合物が得られる。

【0009】本発明において重要な点は、これらの重縮合物のうち、フルフリルアルコールの重縮合度が一定の範囲に調整されていることである。フルフリルアルコールの重縮合度を直接求めることは困難であるので、仕込フルフリルアルコールと未反応フルフリルアルコールの差を測定し、本発明においてはその差を重縮合度の目安としている。即ち、仕込フルフリルアルコール重量%

(A) と未反応フルフリルアルコール重量% (B) との差である [A-B] が5.0~60.0となるように、フルフリルアルコールの重縮合度を調整することが必要である。特に、[A-B] が10.0~50.0であるのが好ましく、更に15.0~40.0であるのが最も好ましい。[A-B] が5.0未満であると、フルフリルアルコールの重縮合度が低すぎて、粘結剤組成物の硬

化速度が十分に速くならず、得られる鑄型の初期強度が向上しないので好ましくない。逆に、[A-B] が60.0を超えると、フルフリルアルコールの重縮合度が高すぎて、粘結剤組成物の粘度が上昇し、混練砂(鑄型製造用砂組成物)の混練性が低下し、結果として鑄型強度が低下するので好ましくない。

【0010】フルフリルアルコールの重縮合度の目安を得るためには、仕込フルフリルアルコールと未反応フルフリルアルコールの重量%を測定しなければならないが、これは以下の方法によって行われる。まず、粘結剤組成物中における未反応フルフリルアルコールの重量%は、ガスクロマトグラフィーによって測定する。この際、ガスクロマトグラフィーの条件は、次のとおりである。使用機器：株式会社島津製作所製GC-14A、使用カラム：PEG-20M chromosorb WAW DMCS 10% 60/80 MESH 0.5m×3mmφ、検出器：FID、キャリアーガス：He、というものである。また、粘結剤組成物中における仕込フルフリルアルコールの重量%の測定方法は、次のとおりである。臭化カリウム、臭素酸カリウム、及び塩酸の反応により粘結剤組成物中のフルフリルアルコールに対して、過剰量の臭素を生成させ、その臭素をフルフリルアルコールの二重結合に付加させ、その後、系中に残存する余剰臭素に過剰のヨウ化カリウムを加え、ヨウ素と臭化カリウムとを生成させ、生成したヨウ素をチオ硫酸ナトリウムで滴定することにより、粘結剤組成物中の仕込フルフリルアルコールの重量%を測定する。なお、この仕込フルフリルアルコールの測定法において、検出される分子中に二重結合を有する芳香族、脂肪族化合物については、別途、他の測定法にて測定し、上記粘結剤組成物中の仕込フルフリルアルコールの重量%を算出する。

【0011】本発明では、このように一定の重縮合度に調製されたフルフリルアルコールよりなる粘結剤組成物に、ある特定の硬化促進剤を含有させる。この硬化促進剤は、一般式(1)で示される化合物の1種又は2種以上よりなるものである。即ち、2,5-ビスヒドロキシメチルフラン、2,5-ビスメトキシメチルフラン、2,5-ビスエトキシメチルフラン、2-ヒドロキシメチル-5-メトキシメチルフラン、2-ヒドロキシメチル-5-エトキシメチルフラン、2-メトキシメチル-5-エトキシメチルフランが単独で又は混合して、硬化促進剤として使用されるのである。特に、硬化促進剤として2,5-ビスヒドロキシメチルフランを使用するのが好ましい。

2,5-ビスヒドロキシメチルフランは、2,5-ビスメトキシメチルフラン又は2,5-ビスエトキシメチルフランに比べて、反応性が高く、フルフリルアルコールを主成分として重縮合されてなる粘結剤の硬化反応を促進させるからである。2,5-ビスヒドロキシメチルフランの反応性が高い理由は、水酸基が硬化反応に寄与するからである。即ち、2,5-ビスメトキシメチルフラ

ン等の場合は、一旦メトキシメチルエーテルが加水分解して水酸基を生成した後、硬化反応に寄与するため、硬化反応の促進作用が若干劣るのである。なお、フルフリルアルコールとホルムアルデヒドとを反応させてフラン樹脂を得る際に、初期縮合物として2, 5-ビスヒドロキシメチルフランが生成することは知られているが(書籍「高分子薬剤入門」、三洋化成工業株式会社発行)、この2, 5-ビスヒドロキシメチルフランが、フルフリルアルコールを主成分として重縮合されてなる粘結剤に対して、硬化促進の作用を果たすことは知られていなかった。

【0012】硬化促進剤は、鑄型製造用粘結剤組成物中に0.5~63.0重量%添加含有されている。特に、硬化促進剤が1.8~50.0重量%含有されているのが好ましく、更に硬化促進剤が2.5~50.0重量%含有されているのがより好ましい。更に好ましくは、硬化促進剤が5.0~40.0重量%含有されているのが良く、最も好ましくは、硬化促進剤が7.0~40.0重量%含有されているのが良い。硬化促進剤の量が0.5重量%未満であると、粘結剤組成物の硬化反応が十分に促進されず、鑄型の初期強度が満足のゆく程度に向上しないので、好ましくない。逆に、硬化促進剤の量が63.0重量%を超えると、相対的に、フルフリルアルコールを主成分として重縮合されてなる粘結剤量が少なくなつて、粘結剤中に硬化促進剤が溶解しにくくなり、鑄型製造用粘結剤組成物中に沈澱が発生するので好ましくない。

【0013】本発明に係る粘結剤組成物中の水分量は、6.0重量%以下であることが好ましい。特に、水分量は4.0重量%以下であるのがより好ましく、2.0重量%以下であるのが最も好ましい。粘結剤組成物は脱水縮合反応によって硬化してゆくため、水分量が6.0重量%を超えると、脱水縮合反応の進行が阻害され、粘結剤組成物の硬化速度が遅くなり、鑄型の初期強度が低下する傾向が生じる。従って、硬化速度の点から言うと、水分量は少なければ少ないほど好ましいのであるが、水分量が少なすぎると粘結剤組成物の粘度が極端に上昇する場合があります。従って、このような場合には、若干量の水分(即ち6.0重量%以下)を粘結剤組成物中に含有させておくのが好ましい。粘結剤組成物中の水分量を調整するには、得られた粘結剤組成物に水を後添加してもよいし、また粘結剤組成物を製造する際に生じる縮合水を利用し、水分量が多い場合は減圧脱水等の手段で除去し、水分量が少ない場合は水を後添加してもよい。なお、粘結剤組成物の水分量(重量%)は、カールフィッシャー法により測定した。

【0014】また、フルフリルアルコールを主成分として重縮合し粘結剤組成物を得る際、含窒素原子化合物(一般的には尿素)をフルフリルアルコールと共に使用

した場合には、粘結剤組成物中の尿素等に由来する窒素原子含量は、0.5~4.0重量%であることが好ましい。特に、窒素原子含量は0.5~3.0重量%であるのがより好ましく、0.5~2.0重量%であるのが最も好ましい。窒素原子含量が0.5重量%未満であると、重縮合する際の尿素の使用量が少なすぎて、得られる鑄型の強度が十分に向上しない傾向となる。逆に、窒素原子含量が4.0重量%を超えると、注湯時において窒素原子がガスとなって発生し、得られる鑄物にピンホール等の鑄物欠陥が発生しやすくなる。ここで、窒素原子の多くは尿素に由来するものであるが、粘結剤組成物を得る際に、尿素以外の他の含窒素原子化合物を併用した場合であっても、窒素原子含量は粘結剤組成物において0.5~4.0重量%に調整するのが好ましい。なお、窒素原子含量(重量%)は、ケルダール法により測定した。

【0015】本発明では、前記したようにフルフリルアルコールを主成分とするものを重縮合した粘結剤組成物が使用され、一般的には、フルフリルアルコール、尿素及びアルデヒド類を主成分とするものを重縮合した粘結剤組成物を使用するのが好ましいのであるが、これらの主成分以外に従来公知の種々の変性剤の少なくとも1種又は2種以上を混合併用してもよい。従来公知の種々の変性剤としては、フェノール樹脂、メラミン樹脂、クマロン・インデン樹脂、石油樹脂、ポリエステル、アルキッド樹脂、ポリビニルアルコール、エポキシ樹脂、エチレン・ビニルアセテート、ポリビニルアセテート、ポリブタジエン、ポリエーテル、ポリエチレンイミン、ポリ塩化ビニル、ポリアクリル酸エステル、ポリビニルブチラール、フェノキシ樹脂、酢酸セルロース、キシレン樹脂、トルエン樹脂、ポリアミド、スチレン樹脂、ポリビニルホルマール、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ナイロン等のポリマー及びオリゴマー、リグニン、リグニンスルホン酸、ロジン、エステルガム、植物油、ピチューメン、重油、カシューナット殻液、パニリン等の天然物、デンプン、コーンスターチ、グルコース、デキストリン等の糖類若しくはその誘導体、レゾルシン、レゾルシン残渣、クレゾール残渣、2, 2, 4-トリメチル-4-(ヒドロキシフェニル)クマロンとイソプロペニルフェノールの反応副生物、テレフタル酸とエチレングリコールの反応副生物、ポリエチレングリコール等の多価アルコール、アセトン、シクロヘキサノン、アセトフェノン等のケトン類、このケトン類とアルデヒド類との縮合物、ジシアンジアミド、アクリルアミド、チオ尿素等のアミノ若しくはイミノ化合物、このアミノ若しくはイミノ化合物とアルデヒド類との縮合物、イソシアヌル酸エステル、不飽和脂肪酸エステル等のエステル化合物等を用いることができる。これらの変性剤を上記した主成分と共に併用する場合には、全重量に対して20重量%以下であるのが好ましい。

7

【0016】本発明に係る粘結剤組成物を用いて鑄型を製造する場合、この粘結剤組成物を硬化させるための硬化剤としては、従来公知の任意の硬化剤を使用することができる。特に、硬化剤として好ましいのは、特開平5-237587号公報に記載した磷酸系化合物とスルホン酸系化合物とを特定の割合で配合した硬化剤組成物である。即ち、磷酸系化合物に由来する磷原子重量（磷原子含量）とスルホン酸系化合物に由来する硫黄原子重量（硫黄原子含量）とが、 $0.01 \leq [\text{硫黄原子含量} / (\text{磷原子含量} + \text{硫黄原子含量})] \leq 0.7$ を満足するような重量比で配合されることが好ましい。換言すれば、硫黄原子重量は、磷原子重量の $[1/99] \sim [7/3]$ となるように調整されることが好ましい。この範囲を超えて硫黄原子重量が少なくなると、相対的に磷原子重量が多くなりすぎ、即ち磷酸系化合物の量が多くなりすぎて、耐火性粒状材料を繰り返し使用した再生砂中に磷原子が多量に蓄積しやすくなり、ピンホール等の鑄造欠陥が生じやすくなる傾向が生じる。また、再生砂に蓄積した磷による吸湿が激しく、鑄型製造用粘結剤組成物の硬化が阻害される傾向が生じる。逆に、この範囲を超えて硫黄原子重量が多くなると、即ちスルホン酸系化合物の量が所定の範囲を超えて多くなると、注湯時に有害な分解生成物を放出しやすくなり、作業環境が悪化する傾向が生じる。特に、磷原子重量と硫黄原子重量との重量比は $0.03 \leq [\text{硫黄原子含量} / (\text{磷原子含量} + \text{硫黄原子含量})] \leq 0.6$ となるようにするのが最も好ましい。なお、硬化剤組成物中の硫黄原子含量は燃焼中和滴定法により測定し、硬化剤組成物中の磷原子含量はICP（誘導結合プラズマ発光分析装置）にて測定した。

【0017】硬化剤組成物を得る際に使用する磷酸系化合物としては、磷酸、縮合磷酸、メチル磷酸やエチル磷酸等の磷酸エステル、磷酸カリウムや磷酸水素カリウム等の磷酸塩等が用いられる。また、スルホン酸系化合物としては、メタンスルホン酸やエタンスルホン酸等の脂肪族スルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、フェノールスルホン酸等の芳香族スルホン酸、硫酸等の無機酸等が用いられる。

【0018】上記した粘結剤組成物と、硬化剤或いは上記した硬化剤組成物とを耐火性粒状材料に混練して混練砂（鑄型製造用砂組成物）を得る。耐火性粒状材料としては、石英質を主成分とする珪砂、クロマイト砂、ジルコン砂、オリビン砂、アルミナ砂、ムライト砂、合成ムライト砂等の新砂又は再生砂等の従来公知のものを用いることができる。再生砂としては、通常の機械的磨耗式、或いは焙焼式で得られるものを使用するが、磨耗式で再生されたものの方が収率も高く、経済的に優れ、一般的であり好ましい。

【0019】また、混練砂（鑄型製造用砂組成物）を得る際に、粘結剤組成物及び硬化剤又は硬化剤組成物の他に、得られる鑄型強度をより向上させる目的で、シラン

8

カップリング剤を添加してもよい。シランカップリング剤としては、例えば γ -(2-アミノ)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等が挙げられる。また、シランカップリング剤は、予め粘結剤組成物中に含有させておいて使用してもよい。

【0020】このようにして得られた鑄型製造用砂組成物を用いて、一般的に自硬性鑄型製造法で鑄型を製造することができる。即ち、鑄型製造用砂組成物を所定の型に充填し、配合混練されている鑄型製造用粘結剤組成物を、硬化剤或いは硬化剤組成物の作用によって硬化させ、鑄型を得ることができる。本発明に係る鑄型製造用粘結剤組成物を使用すると、硬化速度が比較的速く、鑄型製造用砂組成物を型に充填した後、30分～1時間程度経過後に充分脱型可能であり、この鑄型に注湯することによって、高品質の鑄物を良好な環境のもとで製造することができる。なお、混練、鑄型の製造、硬化温度等は、特に加熱や冷却の必要はなく、雰囲気温度で行って差し支えない。

【0021】

【実施例】以下実施例をもって本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例及び比較例中の％は重量％を示す。

【実施例1～19及び比較例1～8】フルフリルアルコール、尿素及びホルムアルデヒドを、塩基性条件下所定時間反応させ、その後酸性条件下更に反応させ、必要に応じて脱水を行い、重縮合を行った。この重縮合を終えたあと、表1及び表2に示した硬化促進剤-アルドリッチファインケミカル社製：2,5-Furandimethanol（ビスヒドロキシメチルフラン）[1883-75-6]（CAS登録番号）-を添加混合して、硬化促進剤を表1及び表2に示した割合（重量％）で含有すると共に、仕込フルフリルアルコール重量％（A）と未反応フルフリルアルコール重量％（B）の差 $[A - B]$ が表1及び表2に示した値である鑄型製造用粘結剤組成物を準備した。なお、これらの粘結剤組成物における水分量はいずれも2.0重量％であり、窒素原子含量はいずれも2.0重量％であった。

【0022】そして、耐火性粒状材料として掛津浮選5号珪砂100重量部に対して、前記した粘結剤組成物1重量部と、硬化剤としてトルエンスルホン酸70％水溶液を0.4重量部添加混練し、鑄型製造用砂組成物を得た。その後直ちに、この鑄型製造用砂組成物を、50mm ϕ ×50mmhのテストピース枠に充填し、25℃で自硬性鑄型造型法によってテスト鑄型を得た。そしてこの際、1時間及び24時間経過したときのテスト鑄型の圧縮強度をJIS Z 2604-1976に記載された方法で測定した。その結果を表1及び表2に示した。

【0023】

【表1】

50

		硬化促進剤		[A-B]	圧縮強度 (kg/cm ²)	
		種類	量		1Hr経過後	24Hr経過後
実施例	1	ビ' スト' ロキシメチル	0.5	5.0	6.7	33.1
	2	ビ' スト' ロキシメチル	2.0	5.2	6.6	33.6
	3	ビ' スト' ロキシメチル	2.0	7.8	7.8	34.2
	4	ビ' スト' ロキシメチル	3.0	7.8	7.9	34.5
	5	ビ' スト' ロキシメチル	3.0	12.5	8.8	35.3
	6	ビ' スト' ロキシメチル	6.0	12.5	9.7	35.8
	7	ビ' スト' ロキシメチル	6.0	17.5	10.6	36.6
	8	ビ' スト' ロキシメチル	8.0	17.5	11.6	37.0
	9	ビ' スト' ロキシメチル	8.0	25.2	12.9	39.7
	10	ビ' スト' ロキシメチル	8.0	35.6	12.4	38.3
	11	ビ' スト' ロキシメチル	15.0	20.9	18.9	48.0
	12	ビ' スト' ロキシメチル	25.0	26.6	20.3	53.2
	13	ビ' スト' ロキシメチル	25.0	35.5	20.0	50.7
	14	ビ' スト' ロキシメチル	25.0	42.5	14.1	45.6
	15	ビ' スト' ロキシメチル	35.0	32.3	17.1	48.4

【表2】

		硬化促進剤		[A-B]	圧縮強度 (kg/cm ²)	
		種類	量		1Hr経過後	24Hr経過後
実施例	16	ビ' スト' ロキシメチル	45.0	32.6	14.0	45.4
	17	ビ' スト' ロキシメチル	55.0	47.1	13.9	41.3
	18	ビ' スト' ロキシメチル	63.0	52.2	13.0	40.8
	19	ビ' スト' ロキシメチル	15.0	20.5	17.1	48.6
		ビ' スト' ロキシメチル	1.0			
比較例	1	なし		3.0	2.6	28.0
	2	ビ' スト' ロキシメチル	0.5	1.8	2.8	29.2
	3	ビ' スト' ロキシメチル	0.3	6.5	3.6	29.5
	4	ビ' スト' ロキシメチル	2.1	3.5	3.8	29.8
	5	ビ' スト' ロキシメチル	30.8	65.2	2.8	29.6
	6	ビ' スト' ロキシメチル	30.8	65.6	3.0	29.8
	7	ビ' スト' ロキシメチル	64.5	58.0	不均一で測定不可	
	8	ビ' スト' ロキシメチル	65.0	63.5	不均一で測定不可	

【0024】表1及び表2の結果より明らかとなり、硬化促進剤を添加した鋳型製造用粘結剤組成物を使用した場合には、1時間経過後の鋳型の強度が高くなり、また、24時間経過後の鋳型の強度も高くなることが分かる。そして、硬化促進剤の含有量を0.5重量%から徐々に増加させてゆくと、各々の鋳型の強度も高くなることが分かる。この際、硬化促進剤を25重量%含有した時点で最大値となり、更に硬化促進剤を増加させてゆく

と、各々の鋳型の強度は徐々に低下し、63重量%を超えると鋳型製造用粘結剤組成物が不均一になってしまうことが分かる。また、硬化促進剤の量を0.5重量%未満にすると各々の鋳型の強度はあまり向上しないことが分かる。一方、鋳型製造用粘結剤組成物中の仕込フルフリルアルコール重量% (A) と未反応フルフリルアルコール重量% (B) の差、即ち [A-B] の値が、5.0

り、また24時間経過後の鑄型の強度も高くなることが分かる。そして、[A-B]の値を5.0から徐々に増加させてゆくと、各々の鑄型の強度も徐々に高くなることが分かる。この際、[A-B]が15.0から40.0付近で最大値となり、更に[A-B]を増加させてゆくと、各々の鑄型の強度は徐々に低下し、60.0を超えると鑄型の強度は低くなることが分かる。一方、[A-B]が5.0未満の場合も鑄型強度は低い傾向になることが分かる。

【0025】[実施例20~33]フルフリルアルコール、尿素及びホルムアルデヒドを重縮合して以下に示すような粘結剤組成物を得た。即ち、仕込フルフリルアル*

*コール重量%(A)と未反応フルフリルアルコール重量%(B)の差、即ち[A-B]が25.0であり、2,5-ビスヒドロキシメチルフランよりなる硬化促進剤を15重量%含有する粘結剤組成物を得た。また、粘結剤組成物中の水分量及び窒素原子含量は、表3に示したとおりである。この粘結剤組成物を使用する他は、実施例1と同様にしてテスト鑄型を製造した。そして、この鑄型の圧縮強度を実施例1と同様にして測定し、その結果を表3に示した。

【0026】

【表3】

		粘結剤組成物中 (重量%)		圧縮強度 (kg/cm ²)	
		水分量	窒素原子含量	1hr経過後	24hr経過後
実施例	20	1.2	2.5	21.4	51.5
	21	3.8	2.5	18.1	47.9
	22	4.8	2.5	16.0	43.3
	23	5.7	2.5	13.2	40.1
	24	3.8	0.6	12.4	37.8
	25	3.8	1.8	15.2	42.0
	26	3.8	2.8	14.8	44.5
	27	3.8	3.2	14.5	41.3
	28	3.8	3.9	13.0	38.7
	29	6.2	2.5	9.0	33.8
	30	8.5	2.5	6.2	31.5
	31	3.8	0.4	8.2	34.2
	32	3.8	4.2	9.1	35.1
	33	3.8	5.0	7.7	33.0

【0027】表3の結果より明らかなとおり、水分量を6.0重量%から徐々に低下させてゆくと、各々の鑄型の強度も徐々に高くなることが分かる。また、窒素原子含量を4.0重量%から徐々に低下させてゆくと、各々の鑄型の強度も徐々に高くなることが分かる。この際、窒素原子含量が1.0~3.0重量%付近で鑄型強度が最大値となり、更に窒素原子含量を低下させてゆくと、各々の鑄型の強度は徐々に低下し、0.5重量%未満にすると、各々の鑄型の強度も低くなることが分かる。一方、窒素原子含量が4.0重量%を超えた場合も各々の鑄型の強度が低くなることが分かる。

【0028】[実施例34~41]硬化剤組成物として、表4に示したものを準備した。なお、表4に示した以外の成分は水である。一方、粘結剤組成物として、フルフリルアルコール、尿素及びホルムアルデヒドを重縮

合して仕込フルフリルアルコール重量%(A)と未反応フルフリルアルコール重量%(B)の差、即ち[A-B]が25.0であり、2,5-ビスヒドロキシメチルフランよりなる硬化促進剤を15.0重量%含有し、水分量が2.0重量%、窒素原子含有量が2.0重量%であるものを準備した。そして、珪砂100重量部に対して、硬化剤組成物0.33重量部を添加混合し、次いで粘結剤組成物0.65重量部を添加混練し、鑄型製造用砂組成物を得た。この砂組成物を用いて鑄型を作成し、鑄型/熔湯の重量比が2.5の鑄物を鑄造した後、この鑄型をばらして回収した砂をクラッシャーにかけ、日本鑄造株式会社製M型ロータリーリクレーマーを用いて再生砂を得た。

【0029】

【表4】

		硬化剤組成物		硬化剤組成物中の硫黄原子含量	硬化剤組成物中の磷原子含量	硬化剤組成物中の[硫黄原子含量/(硫黄原子含量+磷原子含量)]	
		スルホン酸系化合物の種類及び量(%)	燐酸系化合物の種類及び量(%)				
実施例	34	メタンスルホン酸 トルエンスルホン酸 硫酸	2.7 35.0 20.0	85%燐酸 : 24.9	13.95	6.7	0.676
	35	エタンスルホン酸 フェノールスルホン酸 ベンゼンスルホン酸	2.0 14.5 3.2	85%燐酸 : 22.3 ヒロリン酸2.0	3.9	5.7	0.368
	36	フェノールスルホン酸 トルエンスルホン酸 キシレンスルホン酸	6.8 38.6 4.8	85%燐酸 : 44.7 燐酸メチル5.0	9.25	13.4	0.408
	37	キシレンスルホン酸 フェノールスルホン酸	8.5 7.8	85%燐酸 : 47.9 燐酸二水素トリウム2.0	2.9	13.4	0.178
	38	キシレンスルホン酸 硫酸	19.5 7.5	85%燐酸 : 65.9 メタリン酸2.0	5.8	18.5	0.239
	39	ベンゼンスルホン酸 トルエンスルホン酸	1.0 2.1	85%燐酸 : 57.8 燐酸二水素トリウム2.0	0.6	16.0	0.036
	40	トルエンスルホン酸 硫酸	0.5 0.1	五酸化燐 : 39.9	0.12	17.42	0.007
	41	ベンゼンスルホン酸 トルエンスルホン酸 硫酸	48.5 5.2 18.2	85%燐酸 : 9.9	16.74	2.68	0.862

【0030】この再生砂95重量部と新砂5重量部を混合した後、これに上記と同様の割合で前記硬化剤組成物及び前記粘結剤組成物を添加混練して、鋳型の製造、鋳造、砂回収、砂再生のサイクルを20回繰り返し、この20回目の再生砂を使用して、上記と同様の割合で前記硬化剤組成物及び前記粘結剤組成物を添加混練して鋳型を成型した。そして、型枠に充填した後、0.5時間、1時間、及び24時間経過した時の鋳型の圧縮強度を測定した。また、再生砂の吸湿性は20回目の再生砂を25℃で90%RHの環境に24時間放置後、再生砂の吸

湿性を測定した。更に、20回目の鋳造時にSO₂発生量の測定を次の苛酷な条件下で行った。即ち、鋳型/熔湯の重量比が2.5の鋳物を製造するための大きさが620mm×770mm×530mmhの鋳型への熔湯の充填が終了した後、直ちに大きさが900mm×900mm×900mmhの木箱で上記鋳型を覆い、鋳込みが終了した5分後に上記木箱上部より検知管にてSO₂の測定を行った。以上の結果を表5に示した。

【0031】

【表5】

		再生砂の 吸湿度 (%対砂)	SO ₂ 発生 量 (ppm)	圧 縮 強 度 (kg/cm ²)			圧縮強 度の試 験温度
				0.5hr後	1.0hr後	24hr後	
突 施 例	34	0.21	72.3	3.3	9.9	44.8	5℃
	35	0.25	21.8	5.4	10.2	43.9	35℃
	36	0.23	47.8	3.6	9.3	45.7	5℃
	37	0.27	16.1	5.7	11.0	41.4	35℃
	38	0.25	28.8	5.9	10.9	44.1	5℃
	39	0.27	3.9	5.8	10.2	42.5	35℃
	40	0.44	1.2	0	0.7	12.7	35℃
	41	0.18	102.5	2.0	8.8	41.0	5℃

【0032】表4及び表5の結果から明かなように、硬化剤組成物中の〔硫黄原子含量／（磷原子含量＋硫黄原子含量）〕の値が0.01未満になると、再生砂の吸湿度が高く、圧縮強度が低くなることが分かる。また、〔硫黄原子含量／（磷原子含量＋硫黄原子含量）〕の値が0.7を超えると、作業環境が極めて悪化することが分かる。従って、総合的な観点からは、実施例34～39の硬化剤組成物を使用した場合には、再生砂の吸湿度の影響が少なく、圧縮強度も高く、また作業環境も良好であることが分かる。

【0033】

【発明の効果】本発明に係る鑄型製造用粘結剤組成物は、フルフリルアルコールを主成分として重縮合したものであり、フルフリルアルコールの重縮合度を、仕込フルフリルアルコール重量%と未反応フルフリルアルコール重量%の差で一定の範囲に調整すると共に、硬化促進剤として一般式(1)で示した化合物を添加含有させたものである。このような粘結剤組成物を使用して鑄型を製

造すると、粘結剤の硬化速度が向上し、初期強度の高い鑄型を得ることができる。従って、自硬性鑄型製造法を採用し、本発明に係る粘結剤組成物を使用して鑄型を製造すると、早期に型枠から鑄型を脱型でき、型枠の有効利用が図れるという効果を奏する。

【0034】また、本発明に係る鑄型製造用粘結剤組成物として、フルフリルアルコール、尿素及びアルデヒド類を主成分として重縮合したり、水分量を一定値以下に調整したり、或いは窒素原子含量を一定の範囲に調整したりすると、粘結剤組成物の硬化をより促進させることができ、上記した発明の効果をより向上させることができる。

【0035】また、本発明に係る鑄型製造用粘結剤組成物と、硫黄原子含量と磷原子含量が一定の範囲に調整された硬化剤組成物とを併用すれば、再生砂を多量に使用して鑄型を製造しても、SO₂等の有毒ガスの発生が少なく、且つ初期強度は勿論のこと最終的にも高強度の鑄型を得ることができるという効果を奏する。